

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Ivana Miksera

6991/PT

PARAMETRI KVALITETE BAGREMOVOG I ŠUMSKOG MEDA
ZAVRŠNI RAD

Predmet: Analitika prehrambenih proizvoda

Mentor: prof. dr. sc. *Nada Vahčić*

Zagreb, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za poznavanje i kontrolu sirovina i prehrambenih proizvoda

Laboratorij za kontrolu kvalitete u prehrambenoj industriji

Znanstveno područje: biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Parametri kvalitete bagremovog i šumskog meda,

Ivana Miksera, 0058205981

Sažetak: Kvaliteta meda je najbitniji čimbenik vrijednosti meda i uvelike utječe na njegovu uključenost u ljudsku prehranu. Kvaliteta se određuje mjerenjem fizikalno-kemijskih parametara, koja ovise o biljnom i geografskom podrijetlu meda, klimatskim uvjetima, načinu proizvodnje i uvjetima skladištenja i čuvanja. U ovom radu ispitana su 43 uzorka bagremovog i šumskog meda, pri čemu su određeni sljedeći fizikalno kemijski parametri: maseni udio vode, kiselost, električna provodnost, maseni udio reducirajućih pečera, maseni udio saharoze i maseni udio hidroksimetilfurfurala. Većina dobivenih rezultata je u skladu sa Pravilnikom o medu (NN 53/2015).

Ključne riječi: fizikalno-kemijski parametri, kvaliteta meda

Rad sadrži: 36 stranica, 6 slika, 2 tablice, 39 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: red.prof.dr.sc. *Nada Vahčić*

Pomoć pri izradi: *Renata Petrović, ing. , Valentina Hohnjec teh. sur.*

Datum obrane: srpanj, 2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

University undergraduate study Food Technology

Department of Food Quality Control Laboratory for Food Quality Control

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Quality parameters of acacia and forest honey

Ivana Miksera, 0058205981

Abstract: Honey quality is the most important factor in honey value and greatly affects its involvement in human nutrition. Quality is determined by measuring physico-chemical parameters, which depend on botanical and geographical origins of honey, climatic conditions, processing, and storage conditions. In this study, 43 samples of acacia and forest honey were examined, with certain physico-chemical parameters such as the water content, acidity, electrical conductivity, the proportion of reducing sugars, the sucrose content and the hydroxymethylfurfural content by weight. Most of the obtained results are in accordance with the Ordinance on Honey (NN 53/2015).

Keywords: physico-chemical parameters, honey quality

Thesis contains: 36 pages, 6 figures, 2 tables, 39 references

Original in: croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Red. prof. dr. sc. Nada Vahčić

Technical support and assistance: Renata Petrović, eng. , Valentina Hohnjec tech.assist.

Defence date: july, 2018.

Sadržaj:

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Definicija meda.....	2
2.2. Vrste meda.....	2
2.2.1. Nektarni med.....	3
2.2.2. Med medljikovac.....	6
2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA.....	7
2.3.1. Ugljikohidrati.....	7
2.3.2. Voda.....	8
2.3.3. Organske kiseline.....	9
2.3.4. Minerali.....	9
2.3.5. Proteini i aminokiseline.....	10
2.3.6. Enzimi.....	10
2.3.7. Vitamini.....	11
2.3.8. Fitokemikalije.....	11
2.3.9. Hidroksimetilfurfural (HMF).....	12
2.4. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA.....	12
2.4.1. Viskoznost.....	13
2.4.2. Kristalizacija.....	13
2.4.3. Higroskopnost.....	14
2.4.4. Električna provodnost.....	14
2.4.5. Optička aktivnost.....	14
2.4.6. Indeks refrakcije.....	15
2.4.7. Specifična masa meda.....	15
2.5. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA.....	15
2.6. LJEKOVITOST MEDA.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1. MATERIJAL.....	17
3.2. METODE RADA.....	17
3.2.1. Priprema uzoraka za analizu.....	17
3.2.2. Određivanje udjela vode u medu.....	18
3.2.3. Određivanje kiselosti meda.....	18
3.2.4. Određivanje električne provodnosti meda.....	19
3.2.5. Određivanje udjela reducirajućih šećera u medu.....	20

3.2.6. Određivanje udjela saharoze u medu	22
3.2.5. Određivanje udjela hidroksimetilfurfurala u medu	23
4. ZAKLJUČAK.....	33
5. LITERATURA.....	34

1. UVOD

Med je jedna od najstarijih namirnica koje je čovjek kušao. Povijest ove slatke, zlatne tekućine je duga i bogata, kao i povijest pčela. Spominje se u drevnim tekstovima civilizacija diljem svijeta, kad su ljudi vjerovali da je med hrana za bogove i da ima posebne moći. Već tada su koristili med kao zaslađivač, ali i u ljekovite svrhe zbog njegovih brojnih antibakterijskih, antiseptičkih i antioksidacijskih svojstava. Neki navode da je med namirnica koja se ne može pokvariti jer u njemu većina opasnih bakterija ne može preživjeti, pa je prije otkrića penicilina korišten kao prirodni antibiotik.

Danas na tržištu postoji velik broj različitih vrsta meda, veće ili manje kvalitete. Parametri kojima se određuje kvaliteta meda uvelike ovisi o njegovom kemijskom sastavu, stoga se pri analizi meda određuju maseni udio vode, električna provodnost, maseni udio reducirajućih šećera, saharoze te kiselost. Kemijski gledano, med je složena smjesa više od 70 različitih komponenata, koje dodaju pčele, mogu potjecati iz medonosnih biljaka, ili nastaju u samom saću tijekom zrenja. Upravo zbog toga, ne postoje dva uzorka meda koja su u potpunosti identična. Različite vrste meda, kao i medovi unutar pojedine vrste razlikuju se po svom sastavu u ovisnosti o biljnom i geografskom podrijetlu, klimatskim uvjetima, pasmini pčela te sposobnostima samog pčelara (način dorade i skladištenje meda).

Cilj ovog rada je odrediti parametre kvalitete u 43 uzorka bagremovog i šumskog meda, sukladno tome, procijeniti njihovu kvalitetu u odnosu na zahtjeve Pravilnika, te utvrditi sličnosti i razlike unutar svakog parametra obzirom na vrstu meda.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Definicija meda

Prema Pravilniku o medu (NN 53/2015) med jest prirodno sladak proizvod što ga medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, pohranjuju, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja.

Pčele, osim meda, proizvode i cvjetni prah, propolis, matičnu mliječ i vosak, koji su iznimno cijenjeni kod potrošača.

2.2. Vrste meda

Med prema Pravilniku (NN 53/15), možemo podijeliti prema podrijetlu i načinu proizvodnje i/ili prezentiranja.

Prema podrijetlu, med se dijeli na:

1. cvjetni ili nektarni med: med dobiven od nektara biljaka
2. medljikovac ili medun: med dobiven uglavnom od izlučevina kukaca (*Hemiptera*) koji žive na živim dijelovima biljaka ili od sekreta živih dijelova biljaka

Prema načinu proizvodnje i prezentiranja, med dijelimo na:

1. med u saću: med kojeg skladište pčele u stanicama svježe izgrađenog saća bez legla ili u satnim osnovama izgrađenim isključivo od pčelinjeg voska, koji se prodaje u poklopljenom saću ili u sekcijama takvog saća
2. med sa saćem ili med s dijelovima saća: med koji sadrži saće ili komade saća
3. cijedeni med: med koji se dobiva ocjeđivanjem otklopljenog saća bez legla
4. vrcani med: med dobiven vrcanjem (centrifugiranjem) otklopljenog saća bez legla
5. prešani med: med dobiven prešanjem saća bez legla, sa ili bez korištenja umjerene temperature koja ne smije prijeći 45°C
6. filtrirani med: med dobiven na način koji tijekom uklanjanja stranih anorganskih ili organskih tvari dovodi do značajnog uklanjanja peludi.

Prema Pravilniku (NN 47/2017) med za industrijsku upotrebu je med koji se koristi u industriji ili kao sastojak hrane koja se potom prerađuje i može imati strani okus ili miris, biti u stanju vrenja ili prevrio, ili može biti pregrijan.

2.2.1. Nektarni med

Nektarni med pčele proizvode od nektara, odnosno slatke tekućine koja nastaje u biljnim žlijezdama tzv. nektarijama. Na količinu izlučenog meda utječu unutarnji i vanjski čimbenici. Unutarnji čimbenici su veličina, uzrast i faza razvitka cvijeta, veličina površine nektarije, položaj cvijeta na biljci, biljna vrsta i sorta i drugi, a vanjski čimbenici su temperatura i vlažnost zraka, zemljišni uvjeti, količina vjetra, dužina dana. Glavna uloga nektara je upravo ta da privuče kukce oparašivače (među kojima su i pčele), stoga se u vrijeme oparašivanja iz biljke izlučuje najviše nektara (Škenderov i Ivanov, 1986; Sajko i sur., 1996). Nektar je po kemijskom sastavu vodena otopina različitih šećera s najviše saharoze, glukoze i fruktoze. Neke vrste meda sadrže i oligosaharide, ali u vrlo malim količinama. Odnos pojedinih šećera u nektaru ovisi o klimatskim uvjetima, tlu, ali najviše o vrsti biljke. Nektar, osim šećera, sadrži i spojeve s dušikom i fosforom, organske kiseline, pigmente, aromatske spojeve, mineralne tvari, vitamine, enzime i aminokiseline (Škenderov i Ivanov, 1986; Corbet, 2003).

Nijedan med neće biti 100% monoflorni, već će uvijek osim dominantne biljne vrste sadržavati i peludna zrnca neke druge vrste. Proizvodnja 100% monoflornog meda mogla bi se ostvariti eventualno na velikim plantažama jednorodnih kultura, kao npr. u SAD – u (Nedialkov i sur., 1986).

U Hrvatskoj, prema Šimiću (1980), postoji oko stotinjak biljnih vrsta koje su korisne pčelama. Najznačajnije od njih su :

- Bagrem (*Robinia pseudoacacia*) je kratkotrajna, ali najveća paša u kontinentalnom dijelu Hrvatske. Cvjetanje traje 10 do 12 dana i odvija se krajem svibnja i početkom lipnja. Na vrijeme cvatnje utječe nadmorska visina i vremenske prilike, pa se nerjetko dogodi da bagremova paša podbaci zbog loših vremenskih uvjeta kao npr. preniskih ili previsokih temperatura ili kiše i vjetra. Med od bagrema je svjetle boje, nema primjesa, slabog je mirisa i ugodnog okusa po biljci, te jako sporo kristalizira. Na području Hrvatske najveći udio bagremovog meda na tržište

dolazi od pčelara iz Moslavačke gore, Podravine i Baranje, jer je u tim podnebljima najzastupljenija bagremova šuma.

- Kadulja (*Salvia officinalis*) je višegodišnji drvenasti grm koja je u Hrvatskoj raspostranjena na područjima primorskog i dalmatinskog krša te u nekim predjelima Istre. Cvjetanje ovisi o nadmorskoj visini, pa područja na obali počinju cvasti već u travnju, dok u djelovima udaljenijima od mora i na većim nadmorskim visinama cvatnja traje do polovice lipnja. Idealno vrijeme za medenje kadulje je toplo s malo vlage u zraku, a škodi joj promjenjivo, kišno i hladno, kao i presuho i vjetrovito vrijeme. Med od kadulje je svijetložute, malo zelenkaste boje. Boja ovisi o prisutnosti peluda vinove loze koja cvate u isto vrijeme. Ima ugodan blagi okus koji može doseći i laganu gorčinu, a miris mu je izrazito po cvijetu biljke. Sporo kristalizira u srednje krupne kristale, stoga nije pretvrd.
- Kesten (*Castanea sativa* Mill.) je najmedonosnija voćna vrsta, jednodomna biljka visokog i razgranatog stabla i raste u samoniklim šumama od kojih su najveće u okolici Petrinje, Hrvatske Kostajnice, Dvora na Uni, Zagreba (Medvednica) i u Istri. Cvatnja kestena počinje u drugoj polovici lipnja i traje oko 10 dana, no može potrajati i do 20 dana jer ne procvatu sva stabla u isto vrijeme. Medenju odgovara toplo vrijeme, bez vjetra, s dovoljno vlage u zraku. Nektar se skuplja sa ženskih plodova, a s muških plodova pčele skupljaju pelud. Med je vrlo jakog i oštrog mirisa po samoj biljci i trpkog - gorkog okusa, zbog kojeg ga mnogi potrošači ne vole. Izrazito je taman i brzo kristalizira.
- Lipa (*Tilia* L.) spada među najmedonosnije biljke. Može biti izvor nektara samo ako raste zaštićena od vjetra i sa dovoljno vlage u tlu, u suprotnom sunce isušuje nektar sa plitkog cvijeta. Takva je srebrnolisna lipa koja cvjeta kasnije, a kad zamede paša bude obilna. U Hrvatskoj, ova paša karakteristična je za područje Bilogore. Lipov med je svijetložut do blago zelenkast, malo gorkastog, ali ugodnog okusa s izrazitim mirisom po cvijetu. Sporo kristalizira, pa se po zimi koristi za ishranu pčela.
- Lavanda (*Lavandula officinalis* L.) je višegodišnji gust grm koji cvate u lipnju i srpnju, oko 30 dana. U Hrvatskoj je najrasprostranjenija na otoku Hvaru. Bogata je nektarom, stoga daje velike prinose meda. Nerijetko upravo lavanda stvara probleme pčelarima jer može dovesti do nestanka cijelog legla zbog toga što njeni cvjetovi nemaju dovoljno peluda. Lavandin med je

svijetložut, bistar i proziran, jakog mirisa po biljci i oštrog okusa zbog čega mnogim potrošačima nije ukusan.

- Ružmarin (*Rosmarinus officinalis* L.) je zimzeleni samonikli grm, najzastupljeniji na otocima Šolti, Hvaru, Visu, Korčuli, Lastovu, Dugom otoku, djelomično na Pelješcu i u Istri oko Limskog kanala. Ružmarin je vrlo medonosna biljka, ali daje malo peluda. Cvjeta od rujna do svibnja, a u proljeće cvatnja može trajati preko 40 dana. Ružmarinov med je bez mirisa, ugodnog i blagog okusa, svijetao i proziran poput ulja. Brzo kristalizira u fine sitne kristale pa je u čvrstom stanju potpuno bijel.
- Suncokret (*Helianthus annuus* L.) je jednogodišnja biljka koja se kod nas uzgaja prvenstveno zbog proizvodnje ulja, pretežito u Slavoniji. Cvjeta početkom srpnja i medenju pogoduje sunčano i stabilno vrijeme, s dosta vlage u zraku. Suncokretov med je jantarnožute boje, slabog mirisa po biljci i slatko-trpkog okusa. Brzo kristalizira nakon vrcanja.
- Amorfa (*Amorpha fruticosa* L.) je grm visine do 2 m poznata i pod nazivom kineski bagrem. Cvjeta početkom lipnja, oko 15 dana. U Hrvatskoj je amorfa rasprostranjena u šumama pored rijeke Odre i po šumama u slavonskoj Posavini, najviše između Jasenovca i Stare Gradiške. Amorfin med je tamnocrvene boje, blagog okusa i mirisa.
- Livadni med je med od različitog livadnog cvijeća. U njemu se može naći i drugih biljnih vrsta kao npr. lipe ili medljike, ili neke druge biljke koja cvijeta u isto vrijeme. Livadni med je vrlo dobar i vrijedan med, budući da potječe od nektara više vrsta biljaka. Boja, okus i kristalizacija ovise o biljnoj vrsti koja prevladava u medu.

2.2.2. Med medljikovac

Medljikovac je vrsta meda napravljena od medljikovca ili tzv. medne rose, slatkaste tvari koja se pojavljuje na crnogoričnom i bijelogoričnom drveću, najčešće na listovima. Medna rosa je zapravo izlučevina kukaca iz reda jednokrilaca *Homoptera* od kojih su u proizvodnji meda najznačajnije lisne i štitaste uši. One iz središta biljke, odnosno sitastih cijevi u kojima se nalaze biljni sokovi isišu sok, te ga iskoriste i izluče kroz analni otvor u obliku sitnih kapljica- medljike. Medljika se nakuplja na biljci te pada na tlo. Prolaskom ugljikohidrata nektarnog soka kroz probavne organe ušiju, njihov sastav se mijenja zbog djelovanja izlučenih enzima. Medljika sadrži i aminokiseline, organske kiseline, mineralne tvari te enzime. Usporedivši ga s nektarnim medom, medljikovac ima veću obojanost, veći sadržaj mineralnih tvari, te veću količinu oligosaharida. Također je manje sladak od nektarnog meda, ima manje kiselina i pH vrijednost mu je veća.

Najznačajnije vrste medljikovca su:

- Jelov medljikovac koji spada u najcjenjenije medove u Europi, ugodna je okusa i mirisa, te tamnosive do tamnosmeđe boje sa zelenom nijansom. Medljiku luče lisne uši uz roda *Cinara*, od lipnja do kasne jeseni. Na području Hrvatske jela se nalazi u Gorskom Kotaru, Velikoj i Maloj Kapeli.
- Smrekov medljikovac intenzivnog je mirisa po smoli i tamnojantrane boje sa crvenim nijansama. Gorski kotar je bogat smrekovim šumama, a medljikovac izlučuju uši roda *Physokermes* obično u svibnju i lipnju.
- Hrastov medljikovac je tamno crvene boje, slabog mirisa po hrastu, opornog okusa i pali u grlu. Zbog takvog okusa je u Hrvatskoj manje cijenjen, ali je popularan u Europi pa je važan izvozni artikl. Gust je i rastezljiv, teško se vrca iz saća. Hrast je najzastupljeniji u Slavoniji, Turopolju, te okolici Jasenovca i Siska.
- Medljikovac od medljike medećeg cvrčka (*Metcalfa pruinosa* (Say)) je mutne smeđe boje, ponekad skoro crn. Po nekim fizikalno - kemijskim parametrima dosta se razlikuje od ostalih medljikovaca pa ga neki znanstvenici svrstavaju u posebnu skupinu. Okusom podsjeća na suho voće i melasu i dugo zadržava okus u ustima. Karakterističan je za područje Istre.

2.3. KEMIJSKI SASTAV MEDA

Med se prema Pravilniku (NN 53/2015) sastoji od različitih šećera, pretežito fruktoze i glukoze, kao i drugih tvari kao što su organske kiseline, enzimi i krute čestice koje dopijevaju u med tijekom njegova nastajanja. Boja meda može varirati od gotovo bezbojne do tamnosmeđe. Med može biti tekuće ili viskozne konzistencije, djelomično ili potpuno kristaliziran. Aroma može varirati, ali mora potjecati od izvornog bilja. Kada se stavlja na tržište kao med ili upotrebljava u bilo kojem proizvodu namijenjenom za konzumaciju, medu se ne smiju dodavati nikakvi sastojci, uključujući prehrambene aditive, niti bilo kakvi drugi dodaci. Med mora, koliko je to moguće, biti bez organskih i anorganskih tvari koje ne čine njegov prirodni sastav. Med ne smije imati strani okus ili miris, biti u stanju vrenja, imati umjetno izmijenjenu kiselost ili biti zagrijavan tako da prirodni enzimi budu uništeni ili u znatnoj mjeri inaktivirani, osim kod pekarskog meda kod kojeg je to dozvoljeno Pravilnikom. Pelud i drugi sastojci karakteristični za med ne smiju se uklanjati, osim ako je to neizbježno pri uklanjanju stranih anorganskih ili organskih tvari.

Med je jedinstvena namirnica zbog činjenice da njegov sastav do danas nije u potpunosti razjašnjen što onemogućuje industrijsku proizvodnju, otežava patvorenje meda te tako on zadržava svojstva prirodne namirnice, proizvedene isključivo od strane pčela (Vahčić i Matković, 2009).

Kvantitativno gledajući na kemijski sastav meda, na prvom mjestu od zastupljenih komponenti meda nalaze se ugljikohidrati, zatim voda, proteini i aminokiseline, enzimi, organske kiseline te mineralne tvari i fitokemikalije (Singhal, 1997).

2.3.1. Ugljikohidrati

Šećeri čine 95-99 % suhe tvari meda. Većinski dio su glukoza i fruktoza koje zauzimaju 80-85 % od ukupnih šećera, sa većim udjelom fruktoze. Oni medu daju slatkoću, energetska vrijednost te najviše utječu na viskoznost, gustoću, ljepljivost i sklonost kristalizaciji, higroskopnost te mikrobiološku aktivnost (Barhate i sur., 2003). Omjer fruktoze i glukoze kod većine meda je veći od 1,0. Prema rezultatima istraživanja Piotraszevske-Pajake (2001) kao medovi koji su posebno bogati fruktozom ističu se bagremov i kestenov med, dok su npr. med od uljane repice i med od maslačka poznati po tome da imaju veći udio glukoze. Omjer fruktoze i glukoze te omjer glukoze i vode u medu su vrlo bitni jer se pomoću njih može odrediti

i predvidjeti tendencija kristalizacije meda. Osim jednostavnih šećera, u medu su zastupljeni i disaharidi (saharoza, maltoza i izomaltoza), trisaharidi i oligosaharidi čija prisutnost pokazuje botaničko podrijetlo meda i patvorenje. Pri otkrivanju patvorenih medova se posebno daje važnost određivanju saharoze kako bi se utvrdilo eventualno hranjenje pčela šećerom (saharozom) ili direktno dodavanje šećera u med. Određivanje ugljikohidrata u medu se koristi i za rutinske analize kvalitete meda. Stoga nektarni med koji zadovoljava parametre kvalitete, prema Pravilniku (NN 53/2015) mora sadržavati minimalno 60% reducirajućih šećera izračunatih kao invertni šećer, a medljikovac najmanje 45% reducirajućih šećera. Također ne smije sadržavati više od 5 % saharoze osim meda bagrema, lucerne, eukaliptusa i agruma koji smiju sadržavati do 10% saharoze, te med lavande i boražine koji smiju imati maksimalno 15% saharoze. Za slatkoću meda su odgovorni glukoza, fruktoza, saharoza i maltoza, a saharoza se koristi kao standard u uspoređivanju slatkoće (Pine, 1994). Količina i odnos između pojedinih ugljikohidrata u medu ovise prije svega o njegovom botaničkom i geografskom podrijetlu, ali i o sastavu i intenzitetu lučenja nektara, klimatskim uvjetima i fiziološkom stanju i pasmini pčela.

2.3.2. Voda

Voda je u medu druga najzastupljenija kvantitativna komponenta, njezin se udjel u kreće između 15 i 23 %, i jako je važan jer o njemu ovisi način pohrane meda. Udio vode u medu ovisi o brojnim vanjskim faktorima tijekom proizvodnje meda u košnicama (vremenski uvjeti, pasmina pčela, snaga pčelinje zajednice, temperatura zraka i vlažnost u košnici), ali isto tako o samom sastavu nektara biljke od koje se med proizvodi i botaničkom podrijetlu meda (Škenderov i Ivanov, 1986). Način tretiranja meda tijekom ekstrakcije i skladištenja također utječe na vodu u medu. Zbog higroskopsnosti meda količina vode u njemu nije stalna veličina, već se za vrijeme čuvanja, u ovisnosti o vlažnosti zraka mijenja. Može se reći da je udjel vode najvažniji parametar kakvoće meda budući da određuje stabilnost meda i otpornost na mikrobiološko kvarenje (fermentaciju) tijekom čuvanja. Što je veći udjel vode u medu veća je vjerojatnost da će osmofilni kvasci fermentirati med i tako uzrokovati gubitak okusa zato što fermentacijom nastaje alkohol koji se u prisustvu kisika može razgraditi na octenu kiselinu i vodu, pa takav med poprima kiseo okus po kvarenju. Ako je udio vode manji od 18%, najvjerojatnije neće doći do kvarenja meda (Bogdanov i sur., 1999). Prema Pravilniku (NN 53/15), med koji se stavlja na tržište u Republici Hrvatskoj ne smije imati udio vode veći od 20 %.

2.3.3. Organske kiseline

Med sadrži oko 0,5 % organskih kiselina, no unatoč tome one imaju velik utjecaj na organoleptička, fizikalna i kemijska svojstva meda. Odgovorne su za kiselost meda i doprinose njegovom karakterističnom okusu. Najpoznatija od njih je mravlja kiselina jer se dugo smatralo da je ona jedina kiselina prisutna u medu. Danas se zna da se u medu osim nje nalazi još oko 30-tak organskih kiselina kao što su: oksalna, maslačna, octena, limunska, vinska, jabučna, piroglutaminska, mliječna, benzojeva, maleinska, glukonska, valerijanska, jantarna, pirogroždana, α -ketoglutarina, glikolna, 2,3-fosfogliceratna. Od njih je najzastupljenija glukonska kiselina, koja nastaje iz glukoze djelovanjem enzima glukoza oksidaze. Organske kiseline dospijevaju u med preko nektara ili medljike, a mogu nastati i tokom skladištenja meda. Mnoge organske kiseline u medu se nalaze u obliku estera te tako uvelike utječu na miris i okus. Zbog povezanosti udjela kiselina u medu sa fermentacijskim procesima, okusom i mirisom te baktericidnim svojstvima meda (niska pH vrijednost inhibira rast mikroorganizama), ukupna kiselost je važan pokazatelj kakvoće meda. Ona ovisi o vrsti meda, uvjetima pohrane meda, te toplinskoj obradi. pH vrijednost meda kreće se od 3,2 do 6,5. Bagremov, kestenov i livadni med karakterizira mala količina organskih kiselina dok tamniji medovi imaju veću kiselost (Vahčić i Matković, 2009). Previsoka kiselost meda uglavnom znači da je med neko vrijeme fermentirao zbog čega je alkohol, kao produkt alkoholne fermentacije, konvertirao u organsku kiselinu (Anupama, 2003). Prema Pravilniku o medu (NN 53/2015) ukupna kiselost na 1000 g proizvoda smije iznositi 50 mEq, dok je za med za industrijsku upotrebu dozvoljeno 80 mEq kiselina na 1000 g.

2.3.4. Minerali

Minerali su u medu zastupljeni u vrlo malim količinama, a najviše ima kalija koji zauzima 25%-50% od ukupnih mineralnih tvari. Osim kalija, prisutni su natrij, fosfor, klor, magnezij, željezo i aluminij, a u manjim količinama moguće je pronaći i bakar, mangan, krom, cink, olovo, arsen, titan, selen. Udio mineralnih tvari u medu ovisi najviše o botaničkom podrijetlu, klimatskim uvjetima i sastavu tla na kojem je rasla medonosna biljka. Stoga se udjel i sastav mineralnih tvari u medu često koristi u određivanju botaničkog i geografskog podrijetla meda. Također, iz istog razloga, udjel metala prepoznat je kao pokazatelj stupnja onečišćenja okoliša (Crane, 1984).

Brojna istraživanja pokazala su da su tamne vrste meda bogatije mineralnim tvarima nego svjetlije vrste meda. Npr. med kestena ima najviši udio mineralnih tvari, pretežito kalcija,

mangana i kalija (Küçük i sur., 2005). No razlog povećanog udjela mineralnih tvari u medu može biti i metalna oprema koja se koristi pri proizvodnji meda (Fernandez-Torres i sur., 2005).

2.3.5. Proteini i aminokiseline

Proteini i aminokiseline u medu su životinjskog (od pčela) i biljnog (iz peludi) podrijetla. Proteini u medu mogu biti u obliku prave otopine aminokiselina ili u obliku koloida, malih laganih čestica proteina koje lebde u medu, a utječu na formiranje nekih svojstava meda poput stvaranja pjene i zračnih mjehurića, tamnjenja, zamućenja ili kristalizacije meda (Belčić i sur., 1979). Aminokiseline kondenzacijom sa šećerima tvore žute i smeđe produkte što se očituje tamnjenjem meda, a do reakcije dolazi pri dugotrajnom skladištenju ili zagrijavanjem.

Neki znanstvenici smatraju da glavne količine proteina dopijevaju u med iz žlijezda slinovnica pčela prilikom prerade nektara i medljike (Louveau i sur., 1978), a drugi zastupaju teoriju da je najveći izvor tih tvari pelud koji je prilično bogat proteinima (10-35 %) (Hermosin i sur., 2003). Udjel proteina u medu kreće se od 0-1,7 %, a medljikovac sadrži više proteina od nektarnog meda (White, 1978). Osim vezanih u obliku proteina, med sadrži i slobodne aminokiseline. Prolin je najzastupljenija aminokiselina u medu i obično čini 80-90 % udjela svih aminokiselina. Većinom potječe od pčela i u med dopijeva tijekom prerade nektara u med, a njegov je udjel predložen kao jedan od indikatora zrelosti te u nekim slučajevima i mogućeg patvorenja meda, ukoliko je vrijednost za udjel prolina niža od 180 mg/kg (Grandi i sur., 1980). Brojni su pokušaji da se kvantitativna i kvalitativna analiza aminokiselina primjeni u određivanju botaničkog podrijetla prije nego sastav proteina, ali rezultati su oprečni. Određivanje botaničkog podrijetla na temelju aminokiselinskog profila otežava i činjenica da značajan dio slobodnih aminokiselina u medu potječe od pčela što vodi do velike različitosti u kvalitativnom i kvantitativnom sastavu aminokiselina unutar jedne vrste meda. Stoga je preporuka da se analiza aminokiselinskog profila u svrhu određivanja botaničkog podrijetla kombinira s drugim metodama (Hermosin i sur., 2003).

2.3.6. Enzimi

Enzimi su kompleksne organske molekule, proteinske građe, koje pokreću i kataliziraju različite biokemijske reakcije u organizmu. Med se po činjenici da sadrži enzime razlikuje od ostalih zaslađivača. Sadrži invertazu, dijestazu (amilazu), glukoza oksidazu, katalazu, kiselu fosfatazu, peroksidazu, polifenoloksidazu, esterazu, inulazu i proteolitičke enzime (Škenderov i Ivanov, 1986). Neki enzimi vode podrijetlo od pčela koje one dodaju u med prilikom prerade nektara,

a ostali potječu iz peluda, nektara ili čak ponekad iz kvasaca i bakterija prisutnih u medu. Enzimi su vrlo značajne komponente meda budući da se njihova aktivnost smatra pokazateljem kakvoće, stupnja zagrijavanja i trajnosti te čuvanja meda (White i sur., 1964). Enzimi zajedno s proteinima u medu daju mu svojstva koja se umjetnim putem ne mogu proizvesti niti nadomjestiti (Singhal i sur., 1997).

Invertaza se nalazi u cvijetu iz kojeg pčele skupljaju nektar, ali i u organizmu same pčele. Ona ima glavnu ulogu u preradi nektara, jer razgrađuje saharozu na glukozu i fruktozu uz nastajanje male količine kompleksnih šećera.

Dijastaza razgrađuje škrob na druge ugljikohidrate kao što su dekstrin, oligosaharidi, disaharidi i monosaharidi.

Glukoza oksidaza potječe iz pčelinjih žlijezda, a katalizira reakciju oksidacije glukoze u glukonsku kiselinu. Pri toj reakciji kao nusprodukt nastaje vodikov peroksid, koji pridonosi antimikrobnim svojstvima meda.

Katalaza katalizira razgradnju vodikovog peroksida na vodik i kisik (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.3.7. Vitamini

Med sadrži vitamine, ali zbog malih količina ne smatra se značajnim izvorom za ljudski organizam. Kako su nektar, a naročito pelud glavni izvori vitamina u medu, zastupljenost pojedinih vitamina ponajviše ovisi o botaničkom podrijetlu meda (Finke, 2005). Med sadrži nešto veću količinu vitamina B skupine (tiamin, riboflavin, nikotinamid, piridoksin, pantotensku kiselinu, biotin, folne kiseline), te vitamin C i vitamin K. Ako se med filtrira, pri čemu se uklanja pelud, količina vitamina se znatno smanjuje (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.3.8. Fitokemikalije

Fitokemikalije potječu iz biljaka, s kojih su pčele skupljale nektar ili mednu rosu, a pokazalo se kako mnoge od njih mogu povoljno utjecati na zdravlje čovjeka.

Antioksidansi spadaju u veliku grupu fitokemikalija, štite ljudski organizam od slobodnih radikala. Slobodni radikali su nusprodukti koji nastaju prilikom metaboliziranja kisika, reaktivne su molekule koje mijenjaju strukturu drugih molekula kao što su proteini, lipidi, nukleinske kiseline, što ima za posljedicu oštećenje stanica koja dalje uzrokuju starenje organizma i

zdravstvene probleme (Vahčić i Matković, 2009). Med je bogat kako enzimskim, tako i neenzimskim antioksidansima. Pod enzimске antioksidanse ubrajaju se katalaza i glukoza oksidaza, a neenzimski antioksidansi su organske kiseline, aminokiseline, fenoli, vitamini C i E i karotenoidi (Meda i sur., 2005). Flavonoidi su tvari koji spadaju u fitokemikalije s antioksidativnim učinkom. Djeluju antimikrobno, inhibiraju razne enzime, imaju antitumorni učinak na stanice i djeluju kao estrogeni. U medu se najčešće nalaze pinocembrin, apigenin, kamferol, kvercetin, galangin, krisin, pinobanksin, luteolin i hesperitin.

2.3.9. Hidroksimetilfurfural (HMF)

HMF je ciklički aldehid koji može nastati dehidracijom fruktoze i glukoze u kiselom mediju, ili u Maillardovim reakcijama (Tosi i sur., 2004; Spano i sur., 2005). HMF se dalje razlaže na levulinsku i mravlju kiselinu, i što je temperatura reakcije viša, to je reakcija brža. Udio HMF-a se nekada koristio kao indikator patvorenja meda dodavanjem sirupa od invertnog šećera. No, pokazalo se kako medovi koji su zagrijani na više temperature također pokazuju veći udio HMF-a. Stoga se velika koncentracija HMF-a dovodi u vezu sa neprikladnim skladištenjem meda na višim temperaturama (Azeredo i sur., 1999; Ramirez Cervantes i sur., 2000). Unatoč tome izrazito visoke razine (iznad 100 mg/kg) još uvijek mogu biti pokazatelj krivotvorenja meda. Pojava i udio HMF-a u medu ovise isto tako i o vrsti meda, njegovoj pH-vrijednosti, udjelu kiselina i vlage, te o izloženosti svjetlosti (Spano i sur., 2005).

Prema Pravilniku o medu (NN 53/2015), udio HMF-a u hrvatskim medovima smije iznositi najviše 40 mg/kg, a iznimku čine medovi koji potječu iz zemalja ili regija sa tropskom klimom i temperaturom. Dozvoljeni udio hidroksimetilfurfurala u tim medovima je do 80 mg/kg.

2.4. FIZIKALNA SVOJSTVA MEDA

Med, osim kemijskih svojstava ima brojna fizikalna svojstva koja su s kemijskim svojstvima usko povezana. U fizikalna svojstva meda spadaju kristalizacija, higroskopnost, optička svojstva, električna provodnost, indeks refrakcije, specifična masa i viskoznost. Svojstva ovise o vrsti biljke iz koje se dobiva med, temperaturi, udjelu vode i dr. Pojedini sastojci meda također utječu na fizikalna svojstva, ili čak istovremeno na nekoliko njih. Stoga je za očekivati da će zbog različitog sastava meda, fizikalni parametri za pojedine vrste meda biti različiti i specifični (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.4.1.Viskoznost

Viskoznost je jedno od temeljnih svojstava meda, a označava gustoću, tj. stupanj likvidnosti, tekućeg stanja. Ona naročito utječe na postupanje s medom tijekom dorade i skladištenja (Assil i sur., 1991). Viskoznost ovisi o kemijskom sastavu meda, posebice o udjelu vode. Što je udio vode u medu manji, to mu je viskoznost veća. Na viskoznost utječe i sastav ugljikohidrata, pa će med biti viskozniji što je veći udio disaharida i trisaharida. Osim kemijskog sastava meda, na viskoznost utječu faktori kao što su temperatura, medonosno bilje od kojeg potječe nektar i broj i veličina kristala u medu (Bhandari i sur., 1999). Porastom temperature, uz konstantan udio vode, viskoznost se smanjuje jer ima manje molekularnog trenja i manje su hidrodinamičke sile (Yanniotis i sur., 2006).

U istraživanju na 12 uzoraka meda različitog porijekla koji su zagrijavani na temperaturi od 22 °C do 50 °C dobiveni su rezultati koji tumače da se med ponaša kao Newtonska tekućina. Iznimku čine med od vrijeska, heljde i djeteline zbog povećanog udjela koloidnih tvari, koji pokazuju svojstvo tiksotropnosti (Munro, 1943).

2.4.2.Kristalizacija

Kristalizacija je prirodno svojstvo svakog meda i nema utjecaja na njegovu kvalitetu. Budući da je me prezasićena otopina glukoze, on spontano prelazi u stanje ravnoteže tako da kristalizira suvišnu količinu glukoze u otopini. Glukoza gubi vodu i prelazi iz tekućeg oblika u kristalni, a voda koja se oslobodila iz glukoze ostaje slobodna u nekristaliziranim djelovima meda. Fruktosa ostaje u tekućem stanju čineći tanak sloj oko kristala glukoze. Med kristalizacijom mijenja boju, postaje svijetliji, više nije proziran, a mijenja i okus (Škenderov i Ivanov, 1986). Brzina kristalizacije ovisi o omjeru glukoze i fruktoze u medu. Tako će med sa većom koncentracijom glukoze, a manjom fruktoze, brže kristalizirati. Osim o udjelu ugljikohidrata, kristalizacija ovisi i o udjelu minerala, organskih kiselina, proteina, temperaturi skladištenja i vlažnosti zraka. Na današnjem tržištu velika je odbojnost potrošača prema kristaliziranom medu, pa se med u svrhu izbjegavanja kristalizacije podvrgava filtraciji, kako bi se uklonile čestice koje potiču kristalizaciju. U novije vrijeme se koristi i pasterizacija meda, odnosno kratkotrajno zagrijavanje na temperaturi od 60°C do 71°C, također s ciljem usporavanja kristalizacije. Važno je naglasiti da se kristalizacijom meda ne mijenja njegov kemijski sastav, stoga nema razloga da se on smatra manje vrijednim. Najbrže kristalizira med medljikovac, suncokretov med i maslačkov med (Belčić i sur., 1979).

2.4.3. Higroskopnost

Higroskopnost je fizikalno svojstvo meda da ovisno o relativnoj vlažnosti zraka i udjelu vode u zraku, na sebe privlači ili otpušta vodu. Taj proces traje dok se ne uspostavi ravnoteža. Higroskopnost meda uvelike ovisi o količini šećera. Visok udjel fruktoze čini med higroskopnim, zato što je fruktoza higroskopnija od glukoze i drugih šećera. Promjene koje nastaju zbog higroskopnosti su uočljive uglavnom na samoj površini meda, jer je zbog velike viskoznosti meda gibanje vode s površine u unutrašnjost izrazito sporo. Higroskopnost ima veliki značaj za pčelare, ali i potrošače meda u vezi sa čuvanjem i skladištenjem istog. Naime, ako se med neprikladno čuva u vlažnim prostorijama, zbog privlačenja vode iz prostorije na površinu meda, imat će veći maseni udio vode. Posljedica toga je da je med podložniji fermentaciji i kvarenju (Škenderov i Ivanov, 1986).

2.4.4. Električna provodnost

Električna provodnost je fizikalno svojstvo meda koje se definira kao električna provodnost 20%-tne otopine meda pri temperaturi od 20°C, gdje se 20 % odnosi na suhu tvar meda. Ona uvelike ovisi o udjelu mineralnih tvari i kiselina u medu. Što je njihov udio veći, veća je i električna vodljivost meda. Mjerenje električne provodnosti meda pokazao se kao dobar kriterij za određivanje botaničkog podrijetla meda, odnosno za razlikovanje nektarnog meda od medljikovca. Prema Pravilniku o medu (NN 53/2015) električna provodnost nektarnog meda smije iznositi najviše 0,8 mS/cm, a meda medljikovca i meda od kestena minimalno 0,8 mS/cm.

2.4.5. Optička aktivnost

Optička aktivnost je funkcija udjela pojedinih ugljikohidrata u medu. Vodena otopina meda je optički aktivna, odnosno ima sposobnost zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti. Fruktoza zakreće ravninu polarizirane svjetlosti ulijevo, a glukoza, disaharidi, trisaharidi i viši oligosaharidi udesno (Škenderov i Ivanov, 1986). Sukladno tome, nektarni med koji ima veći udio fruktoze pokazuje negativnu optičku aktivnost, tj. zakreće svjetlost ulijevo. Medljikovac, zbog većeg udjela oligosaharida zakreće svjetlost udesno, odnosno pokazuje pozitivnu optičku aktivnost. U nekim zemljama kao što su Italija, Grčka i Velika Britanija se mjerenje specifičnog kuta rotacije koristi za razlikovanje medljikovca od nektarnog meda (Bogdanov i sur., 1999).

2.4.6. Indeks refrakcije

Indeks refrakcije je u direktnoj vezi s udjelom vode u medu. Mjeri se refraktometrom koji radi na principu loma svjetlosti kad ona prolazi kroz otopinu. Ukoliko se mjeri na temperaturi višoj ili nižoj od 20°C, refrakcijski koeficijent značajno se mijenja, stoga se mjerenje najčešće provodi pri temperaturi od 20°C. Ako je med kristaliziran, prije mjerenja ga treba dekrystalizirati odnosno prevesti u tekuće stanje (Vahčić i Matković, 2009).

2.4.7. Specifična masa meda

Specifična masa meda je omjer mase meda i mase iste količine vode. Ovisi najviše o udjelu vode u medu, no smatra se da i medonosno bilje od kojeg potječe nektar može lagano utjecati na specifičnu masu meda. Kvalitetne vrste meda imaju specifičnu masu veću od 1,42 (Mihelčić i sur., 1984; Belčić i sur., 1990).

2.5. SENZORSKA SVOJSTVA MEDA

Najvažnija senzorska svojstva meda su boja, okus i miris, a ona najviše ovise o botaničkom podrijetlu meda, te uvjetima prerade i čuvanja. Senzorska analiza je neizostavan dio procjene kakvoće meda.

Boja meda može biti u rasponu od svijetložute do tamnosmeđe, a ovisi o botaničkom podrijetlu. Med koji se odlikuje izrazito svjetlom bojom je bagremov med, a primjer tamno smeđeg meda je kestenov med. Tamnjenje meda je normalna pojava tijekom duljeg čuvanja meda, ali ako se med čuva na višim temperaturama doći će do intenzivnijeg tamnjenja. Med postaje svjetliji poslije kristalizacije, jer su kristali glukoze bijeli (Škenderov, Ivanov, 1986).

Okus i miris meda ovise o hlapivim komponentama koje su prisutne u samom medu ili zraku iznad njega kao posljedica hlapljenja tijekom čuvanja. Monoflorni med ima mirisne i okusne arome karakteristične za određenu biljku, dok poliflorni med ima neodređen okus i miris. Okus meda kreće se od slatkog do gorkog (karakteristika meda od kestena), a kiseo okus znak je da je med fermentirao. Miris meda uglavnom dolazi od medonosne biljke. Čuvanjem meda na dulje vrijeme, komponente mirisa lagano ishlapljaju, pa miris postaje sve blaži.

2.6. LJEKOVITOST MEDA

Med ima antimikrobna svojstva koja proizlaze iz visoke osmomolarnosti, kiselosti i udjela brojnih inhibirajućih tvari kao što su vodikov peroksid, flavonoidi, fenolne kiseline. Med inhibira rast mikroorganizama i gljivica. Med ima bakteriostatski i baktericidni učinak kod nekih patogenih vrsta bakterija kao što su *Escherichia coli*, *Salmonella sp.*, *Staphylococcus aureus* itd. Rast bakterija inhibiraju nizak aktivitet vode i niska pH-vrijednost.

Med ima i važno antioksidativno djelovanje jer sadrži glukoza-oksidazu, katalazu, askorbinsku kiselinu. Protuupalan učinak meda pokazala su neka istraživanja koja pretpostavljaju da med sprječava formiranje radikala oslobođenih iz upalnih tkiva, uz činjenicu da antibakterijski učinci meda smanjuju upale.

Istraživanja na ljudima o utjecaju konzumacije meda na faktore rizika od krvožilnih bolesti su pokazala da unos od 75 g meda dnevno snižava razinu ukupnog kolesterola, LDL-kolesterola i triglicerida, a blago povećava udio HDL-kolesterola. To se dovodi u vezu s njegovim antioksidacijskim i protuupalnim učincima. Med značajno povećava frekvenciju srca i razinu glukoze u krvi tijekom vježbanja, pa može biti i učinkovit izvor ugljikohidrata kod sportskih natjecanja (Vahčić, 2013).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJAL

Ispitivanja su provedena na uzorcima meda sa međunarodnog natjecanja „Zzzagimed 2017 “. Ispitano je ukupno 43 uzorka, od čega 33 uzorka bagremovog meda i 10 uzoraka šumskog meda. Uzorci meda su poznatog podrijetla s područja Republike Hrvatske i Republike Slovenije, iz 2017. godine.

Na svim uzorcima provedena je analiza sljedećih fizikalno-kemijskih parametara:

- Maseni udio vode
- Kiselost
- Električna provodnost
- Maseni udio hidroksimetilfurfurala
- Maseni udio reducirajućih šećera
- Maseni udio saharoze

3.2. METODE RADA

3.2.1. Priprema uzoraka za analizu

Ovisno o konzistenciji meda, uzorci za analizu pripremaju se na razne načine.

Ako je med u tekućem stanju, prije početka analize polako se izmiješa štapićem ili se protrese.

Ako je med granuliran, zatvorena posuda s uzorkom stavi se u vodenu kupelj i zagrijava 30 minuta na temperaturi od 60°C, a prema potrebi i na temperaturi od 65°C. U toku zagrijavanja može se promiješati štapićem ili kružno protresti, a zatim brzo ohladiti.

Ako se određuje dijastaza ili hidroksimetilfurfurol, med se ne zagrijava.

Ako med sadržava strane tvari, kao što su vosak, dijelovi pčela ili dijelovi saća, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 40°C, a zatim procijedi kroz tkaninu, koja se stavlja na ljepilo zagrijavano toplom vodom.

Ako je med u saću, saće se otvori, procijedi kroz žičano sito s kvadratnim otvorima promjera 0,5 mm x 0,5 mm. Ako dio saća i voska prođe kroz sito, uzorak se zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 60°C, a prema potrebi zagrijava se 30 minuta i na temperaturi od 65°C. Za vrijeme zagrijavanja promiješa se štapićem ili protrese kružnim pokretima, a zatim brzo ohladi.

Ako je med u saću granuliran, zagrijava se da bi se vosak otopio, promiješa se i ohladi. Nakon hlađenja vosak se odstrani (International Honey Commission, 2009).

3.2.2. Određivanje udjela vode u medu

Princip

Metoda se temelji na refraktometrijskom određivanju.

Račun

Uzorak se priprema na način utvrđen za metodu pripreme uzoraka za analizu, a zatim se indeks refrakcije uzorka odredi refraktometrom, pri stalnoj temperaturi od 20°C. Na temelju indeksa refrakcije izračuna se količina vode (% m/m), pomoću tablice za proračun udjela vode u medu. Ako se indeks ne odredi na temperaturi od 20°C, uzme se u obzir korekcija temperature i rezultati se svedu na temperaturu od 20°C. Ako je temperatura viša od 20°C, potrebno je dodati 0,00023 za svaki °C, a za temperaturu do 20°C, oduzeti 0,00023 za svaki °C (International Honey Commission, 2009).

3.2.3. Određivanje kiselosti meda

Princip

Temelji se na titracijskoj metodi pri čemu uzorak titriramo otopinom 0,1 mol/L natrijeva hidroksida uz dodatak fenoftaleina do pojave svijetlo ružičaste boje.

Reagensi

1. Otopina natrijeva hidroksida $c(\text{NaOH})=0,1 \text{ mol/L}$ (bez karbonata)
2. 1%-tna otopina fenolftaleina (m/V) u etanolu, neutralizirana
3. Destilirana voda bez CO_2 dobivena kuhanjem, a zatim ohlađena

Postupak

Potrebno je odvagati 10 g uzorka i otopiti ih u 75 mL deionizirane vode, nakon čega kreće postupak titracije (International Honey Commission, 2009).

Račun

Ukupna kiselost se računa prema formuli:

$$Kiselost = 10 \times V$$

gdje je: V – broj potrošenih mL 0,1 mol (NaOH)/L potreban za neutralizaciju 10 g meda.

3.2.4. Određivanje električne provodnosti meda

Princip

Mjeri se električna provodnost meda pomoću konduktometra. Bazira se na mjerenju električne otpornosti koja je obrnuto proporcionalna provodnosti.

Postupak

20 g meda se otopi u destiliranoj vodi, prebaci u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Ulije se 40 mL pripremljene otopine u posudu i stavi u vodenu kupelj termostatiranu na 20°C. Elektroda se ispere preostalim dijelom otopine, uroni u posudu s otopinom uzorka i očita se električna provodnost nakon što je postignuto 20°C (International Honey Commission, 2009).

Račun

Električna provodnost se izračunava prema sljedećoj formuli:

$$S_H = K \times G$$

gdje je:

S_H – električna otpornost meda u mS/cm

K – konstanta elektrode u cm^{-1}

G – provodnost u mS

Rezultati se prikazuju s točnošću 10^{-2} mS/cm

3.2.5. Određivanje udjela reducirajućih šećera u medu

Princip

Metoda se temelji na redukciji Fehlingove otopine titracijom pomoću otopine reduciranih šećera iz meda, a uz upotrebu metilenskog modrog bojila kao indikatora (International Honey Commission, 2009).

Reagensi

1. Fehlingova otopina Otopina A:

Otopi se 69,28 g bakrenog sulfata ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) i tome se doda destilirana voda do jedne litre. Otopina se pripremi 24 sata prije titracije. Otopina B: Otopi se 346 g kalij-natrijeva tartarata ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$) i 100 g natrijeva hidroksida (NaOH) u litri destilirane vode. Otopina se zatim filtrira.

2. Standardna otopina invertnog šećera (10 g/L vode):

Izvaže se 9,5 g čiste saharoze, doda 5 mL otopine kloridne kiseline (oko 36,5 %) i destilirane vode do 100 mL. Otopina se može pohraniti nekoliko dana, ovisno o temperaturi: na temperaturi od 12°C do 15°C do sedam dana, a na temperaturi od 20°C do 25°C tri dana. Pripremljenoj otopini doda se vode do jedne litre. Neposredno prije upotrebe odgovarajuća se količina otopine neutralizira 1 mol otopinom NaOH/L , a zatim se razrijedi do zahtijevane potrebne koncentracije (2 g/L) - standardna otopina. Napomena: 1%-tna zakiseljena otopina invertnog šećera stabilna je nekoliko mjeseci.

3. Otopina metilenskog modrog bojila 23:

Otopi se 2 g metilenskog modrog bojila u destiliranoj vodi, a zatim se razrijedi vodom do jedne litre.

4. Stipsa (alaun):

Pripremi se hladno zasićena otopina $[\text{K}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 24 \text{H}_2\text{O}]$ u vodi. Zatim se uz stalno miješanje štapićem dodaje amonijev hidroksid dok otopina ne postane alkalna, što se utvrđuje lakmusom. Pusti se da se otopina slegne, provodi se ispiranje vodom, uz dekantiranje sve dok je voda slabo pozitivna pri testu na sulfat, što se utvrđuje otopinom barijeva klorida. Višak se vode odlije, a preostala pasta pohrani u boci s brušenim zatvaračem.

Postupak

a) Izvaže se 2 g homogeniziranoga meda (W₂), prenese u odmjerenu tikvicu obujma 200 mL i otopi u vodi, a tikvica se dopuni vodom do oznake.

b) Odmjeri se 50 mL otopine meda pod a) i doda joj se destilirane vode do 100 mL (razrijeđena otopina meda).

Standardizacija Fehlingove otopine

Fehlingova se otopina standardizira tako što se otpipetira 5 mL Fehlingove otopine A i pomiješa s 5 mL Fehlingove otopine B. Ta otopina mora potpuno reagirati s 0,050 g invertnog šećera dodanoga u količini od 25 mL kao standardna otopina invertnog šećera (2 g/L).

Određivanje

Pipetom se odmjeri 5 mL Fehlingove otopine A i prenese u stožastu Erlenmeyerovu tikvicu volumena 250 mL te se doda 5 mL Fehlingove otopine B. Zatim se doda (25 mL - "X mL") destilirane vode, malo kamena plovuća i iz birete razrijeđena otopina meda, tako da za kompletnu titraciju ostane oko 1,5 mL ("X mL" - 1,5 mL). Zatim se hladna mješavina zagrijava do vrenja i dvije minute održava umjereno vrenje.

Za vrijeme vrenja doda se 1,0 mL 0,2%-tne otopine metilenskoga modrog bojila. Titracija se, dodavanjem razrijeđene otopine meda do obezbojenja indikatora, mora završiti ukupno za tri minute. Potrošena količina razrijeđene otopine meda obilježava se s "Y mL".

Račun

Invertni šećer izračunava se u g/100g prema formuli:

$$C = 2/W \times 1000/Y$$

gdje je:

C – invertni šećer u g

W – masa uzetog uzorka u g

Y – volumen razrijeđene otopine meda potrošenog za određivanje u mL (International Honey Commission, 2009).

3.2.6. Određivanje udjela saharoze u medu

Princip

Metoda se temelji na hidrolizi saharoze, redukciji Fehlingove otopine titracijom reduciranim šećerom iz hidrolizata meda uz metilensko modro bojilo (International Honey Commission, 2009).

Reagensi

1. Fehlingova otopina (A i B), utvrđena metodom određivanja reduciranih šećera
2. standardna otopina invertnog šećera, utvrđena metodom određivanja reduciranih šećera
3. kloridna kiselina C (HCl) = 6,34 mol/L
4. otopina natrijeva hidroksida C (NaOH) = 5 mol/L,
5. 2 %-tna otopina metilenskoga modrog bojila (2 g/L)

Priprema uzorka

Izvaže se 2 g homogeniziranog meda, prenese u odmjernu tikvicu i otopi u destiliranoj vodi pa se tikvica dopuni vodom do volumena 200 mL.

Hidroliza uzorka

Otopina meda (50 mL) prenese se u odmjernu tikvicu volumena 100 mL i doda se 25 mL destilirane vode. Toplomjer se zaroni u pripremljeni uzorak, koji se zagrijava do temperature od 65°C u kipućoj vodenoj kupelji. Tikvica se zatim iznese iz kupelji i doda se 10 mL solne kiseline [$\text{C}(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$]. Pusti se da se otopina hladi 15 minuta, zatim se temperatura ugodi na 20°C i otopina neutralizira 5 mol otopinom NaOH/L , uz upotrebu lakmusova papira kao

indikatora. Ponovno se ohladi (20°C) te se tikvica dopuni vodom do volumena 100 mL (razrijeđena otopina meda).

Određivanje

Određivanje je identično kao određivanje reducirajućih šećera, a odnosi se na prethodnu titraciju i postupak određivanja količine invertnog šećera prije inverzije.

Račun

Prvo se obračunava postotak invertnog šećera nakon inverzije, pri čemu se primjenjuje formula za određivanje postotka invertnog šećera prije inverzije.

Saharoza se iskazuje u g/100 g meda i izračunava prema formuli:

masa saharoze, g/100 g = (količina invertnog šećera nakon inverzije - količina invertnog šećera prije inverzije) x 0,95

3.2.5.Određivanje udjela hidroksimetilfurfurala u medu

Princip

Metoda određivanja udjela hidroksimetilfurfurala u medu bazira se na originalnoj metodi po Winkleru. Alikvot otopine meda, otopina p-toluidina i barbiturne kiseline se pomiješaju, a boja koja nastaje mjeri se u odnosu na slijepu probu u kivetama promjera 1 cm, na valnoj duljini od 550 nm (International Honey Commission, 2009).

Reagensi i postupak

1. Otopina p-toluidina:

10.0 grama p-toluidina otopi se laganim grijanjem u vodenoj kupelji u 50 mL 2-propanola. Prenese se s nekoliko mL 2-propanola u odmjernu tikvicu od 100 mL i pomiješa s 10 mL ledene

octene kiseline. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, tikvica se nadopuni 2- propanolom do oznake. Ostavi se da prije upotrebe odstoji najmanje 24 sata na mračnom mjestu, a baca se nakon 3 dana ili ako dođe do neprikladnog obojenja.

2. Otopina barbiturne kiseline:

500 mg barbiturne kiseline prenese se sa 70 mL vode u odmjernu tikvicu od 100 mL. Polako se otopi zagrijavanjem začepljene tikvice u vodenoj kupelji. Ohladi se na sobnu temperaturu i nadopuni do oznake.

3. Carrrezova otopina I:

15 grama kalij heksacijanoferata (II) otopi se u 100 mL vode.

4. Carrezova otopina II:

30 grama cink acetata otopi se u 100 mL vode. POSTUPAK: Izvaži se 10.0 grama meda, otopi u 20 mL vode te kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL. Doda se 1,0 mL Carrezove otopine I i dobro promiješa. Nakon toga se doda 1.0 mL Carrez II otopine te opet promiješa. Dopuni se vodom do oznake i još jednom promiješa. Kap etanola sprječava moguće pjenjenje. Otopina se filtrira kroz filter papir. Prvih 10 mL filtrata se baci. Ostatak analize se odmah treba dovršiti. U slučaju da su uzorci vrlo bistri, pročišćavanje Carrezovim otopinama nije potrebno.

Otpipetira se po 2.0 mL otopine uzorka u dvije epruvete i u obje se doda 5.0 mL otopine ptoluidina. Doda se 1 mL vode u jednu epruvetu (slijepa proba) i 1 mL otopine barbiturnekiseline u drugu epruvetu uz nježno miješanje. Reagens se treba dodavati bez prekida, a sve se mora završiti za 1 do 2 minute. Nakon 3 – 4 minute, kada intenzitet boje 22 dosegne svoj maksimum, očita se apsorbancija na 550 nm u kiveti promjera 1 cm.

Račun

$$HMF = (192 \times A \times 10)/m$$

pri čemu je:

A - apsorbancija

192 - faktor razrjeđivanja i koeficijent ekstinkcije

m - masa meda (g)

4.REZULTATI I RASPRAVA

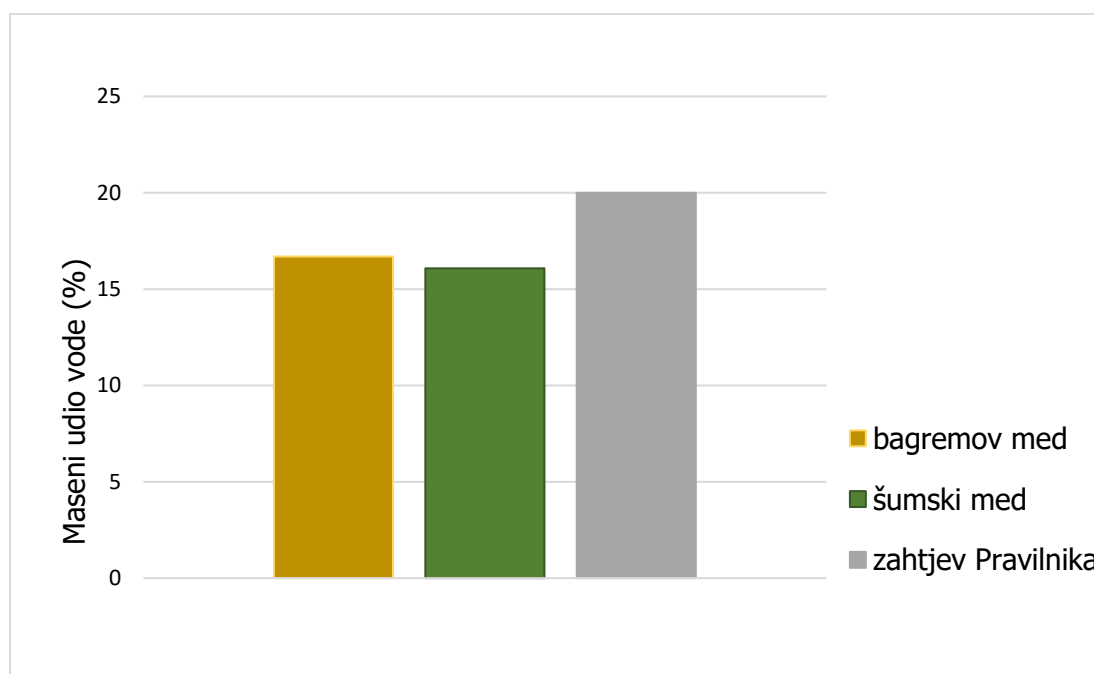
U tablici 1 i 2 prikazane su dobivene vrijednosti pri određivanju fizikalno-kemijskih parametara bagremovog i šumskog meda (maseni udio vode, kiselost, električna provodnost, maseni udio reducirajućih šećera, maseni udio saharoze, maseni udio HMF-a).

Tablica 1. Fizikalno-kemijski parametri u uzorcima meda bagrema

BROJ UZORKA	MASENI UDIO VODE (%)	KISELOST (mmol/kg)	ELEKTRIČNA PROVODNOST (mS/cm)	MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA (%)	MASENI UDIO SAHAROZE (%)	MASENI UDIO HMF (mg/kg)
20	15,80	8,0	0,13	60,25	2,80	7,54
27	16,44	7,0	0,12	61,62	1,95	1,55
29	18,68	17,0	0,26	64,47	1,14	3,59
32	15,72	9,0	0,12	66,01	2,47	1,22
34	16,28	10,0	0,13	62,80	1,58	2,62
42	16,44	11,0	0,18	62,06	1,55	4,02
49	17,28	10,0	0,15	62,99	1,74	1,41
52	16,56	12,0	0,15	65,44	1,39	2,00
54	15,80	8,0	0,11	62,76	2,57	4,94
61	17,04	10,0	0,16	65,61	0,98	1,00
63	19,24	7,0	0,13	64,69	0,88	0,85
66	16,56	12,0	0,20	67,55	1,56	2,87
68	16,64	25,0	0,24	64,14	1,28	4,94
72	16,72	12,0	0,18	66,04	1,18	1,83
81	16,52	9,0	0,14	66,66	1,86	1,32
86	18,60	14,0	0,20	65,06	1,27	4,38
87	17,00	18,0	0,50	61,65	1,32	2,54
88	17,80	23,0	0,42	64,31	1,12	13,63
90	15,00	14,0	0,27	64,70	1,88	1,37
95	15,47	11,0	0,13	69,07	2,06	1,70
100	16,72	9,0	0,15	63,78	1,76	1,17
104	16,08	10,0	0,15	61,19	1,88	4,11
107	17,88	23,0	0,34	60,98	0,96	2,32
109	17,40	13,0	0,22	62,94	1,11	2,46
110	14,76	9,0	0,16	61,58	1,26	1,21
112	16,16	10,0	0,12	60,64	2,18	1,73
116	15,64	21,0	0,35	58,43	0,84	3,85
126	17,32	12,0	0,20	65,38	1,38	1,62
130	17,40	9,0	0,14	63,17	1,45	2,06
135	15,40	15,0	0,20	62,90	1,22	3,60
138	17,00	10,0	0,16	63,81	1,00	1,36
148	15,60	11,0	0,14	65,88	1,54	2,24
151	18,20	16,0	0,30	69,14	0,89	2,11
Srednja vrijednost	16,70	12,58	0,20	63,87	1,52	2,88
Standardna devijacija	1,07	4,78	0,09	2,46	0,50	2,43
Koeficijent varijabilnosti	6,40	38,00	45,00	3,85	32,89	84,38

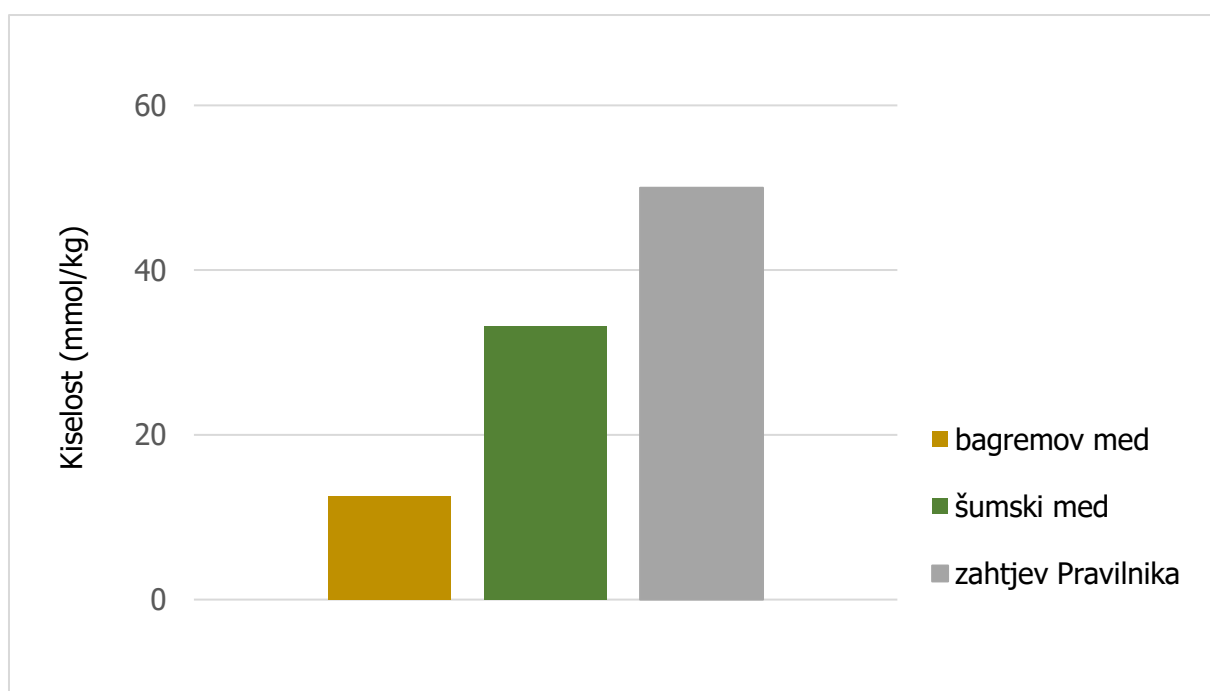
Tablica 2. Fizikalno-kemijski parametri u uzorcima šumskog meda (medljikovca)

BROJ UZORKA	MASENI UDIO VODE (%)	KISELOST (mmol/kg)	ELEKTRIČNA PROVDNOST (mS/cm)	MASENI UDIO REDUCIRAJUĆIH ŠEĆERA (%)	MASENI UDIO SAHAROZE (%)	MASENI UDIO HMF (mg/kg)
10	15,64	36,0	1,50	53,75	1,34	0,90
11	17,40	36,0	1,36	53,69	0,75	1,99
12	16,68	35,0	1,38	56,47	1,01	0,91
13	16,87	37,0	1,37	56,64	0,74	1,20
15	14,56	38,0	1,65	56,06	1,15	0,52
19	14,68	39,0	1,14	57,16	1,04	2,69
35	16,32	26,0	0,78	61,35	1,20	2,36
36	16,93	31,0	0,54	59,22	0,80	2,06
65	14,68	27,0	1,41	46,53	0,95	0,00
89	17,08	27,0	0,75	58,60	1,61	0,64
Srednja vrijednost	16,08	33,2	1,19	55,95	1,06	1,33
Standardna devijacija	1,10	4,98	0,37	4,05	0,28	0,89
Koeficijent varijabilnosti	6,84	15,00	31,09	7,24	26,42	66,92



Slika 1. Usporedba zahtjeva Pravilnika i prosječnih vrijednosti masenih udjela vode bagremovog i šumskog meda

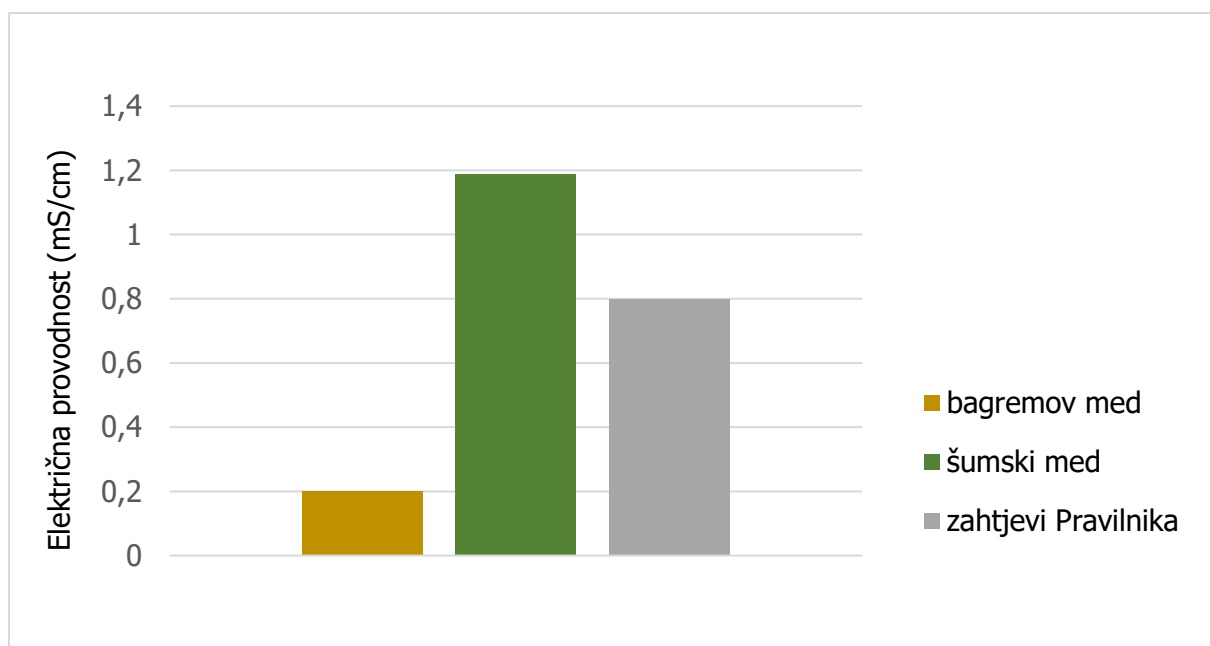
U analiziranim uzorcima meda, maseni udio vode kretao se u rasponu od 14,56 % koliko je određeno u uzorku šumskog meda (uzorak broj 15, Tablica 2) do 18,68%, koliko je određeno u uzorku bagremovog meda (uzorak broj 29, Tablica 1). Iz tablica 1 i 2 , kao i iz slike 1, vidi se da srednja vrijednost ispitivanih uzoraka meda zadovoljava zahtjev Pravilnika o medu, koji kaže da maseni udio vode u medu ne smije prelaziti 20 %. Također, svaki pojedini analizirani uzorak ima udio vode manji od 20%.



Slika 2. Usporedba zahtjeva Pravilnika i prosječnih vrijednosti kiselosti bagremovog i šumskog meda

Vrijednosti kiselosti bagremovog i šumskog meda kretale su se od 7,0, koliko je određeno u uzorku bagremovog meda (uzorak broj 27, tablica 1) do 39,0, za šumski med (uzorak broj 19, tablica 2). Svi ispitivani uzorci zadovoljavaju zahtjeve Pravilnika o medu jer imaju kiselost manju od 50 mmol/kg, što se može vidjeti na slici 2, te u tablicama 1 i 2.

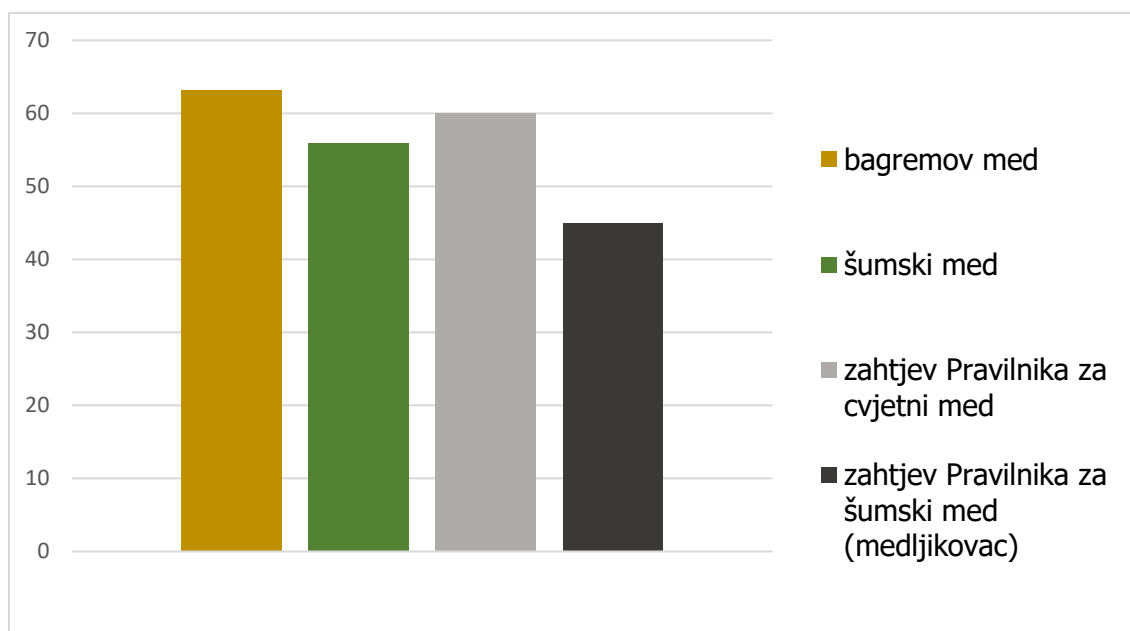
Prosječna vrijednost kiselosti šumskog meda je veća od prosječne vrijednosti kiselosti bagremovog meda.



Slika 3. Usporedba zahtjeva Pravilnika i prosječnih vrijednosti električne provodnosti bagremovog i šumskog meda

Pri ispitivanju električne provodnosti uzoraka bagremovog meda (tablica 1), dobivene vrijednosti kreću se od 0,1191 (uzorak broj 32) do 0,4960 (uzorak broj 87). Vrijednosti električne provodnosti za šumski med (tablica 2) nalaze se u rasponu od 0,54 (uzorak broj 36) do 1,78 (uzorak broj 35). Prema slici 3, prosječna vrijednost električne provodnosti bagremovog meda odgovara zahtjevu Pravilnika jer je manja od 0,8 mS/cm što je najveća dozvoljena vrijednost za nektarni med. Isto tako, prosječna vrijednost šumskog meda odgovara zahtjevu Pravilnika jer je veća od 0,8 mS/cm što je najmanja dozvoljena vrijednost za medljikovac odnosno šumski med. Sagledavši ispitane uzorke pojedinačno, svi uzorci bagremovog meda odgovaraju zahtjevu Pravilnika, ali ne i literaturnim podacima, prema kojima bagremov med može imati provodnost do 0,25 mS/cm (Piana, 2004). Uzorci šumskog meda broj 35, 36 i 89 ne odgovaraju zahtjevu Pravilnika jer imaju vrijednosti električne provodnosti manje od 0,8 mS/cm.

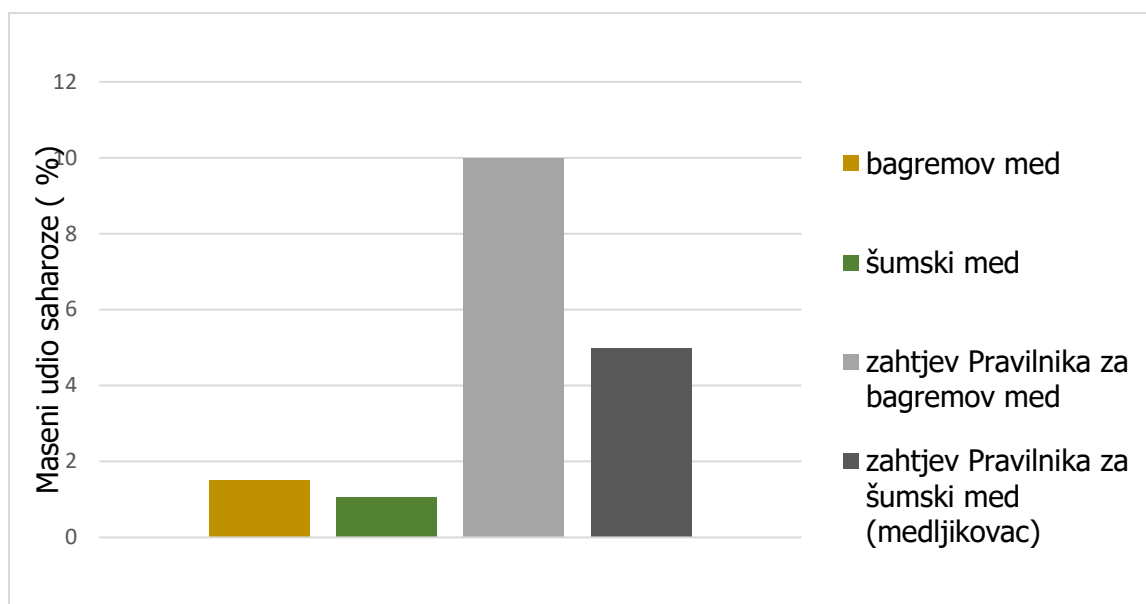
Prosječna vrijednost električne provodnosti šumskog meda veća je od prosječne vrijednosti električne provodnosti bagremovog meda.



Slika 4. Usporedba zahtjeva Pravilnika i prosječnih vrijednosti masenih udjela reducirajućih šećera bagremovog i šumskog meda

Prema zahtjevu Pravilnika o medu, maseni udio reducirajućih šećera za cvjetni med iznosi najmanje 60 %, a za šumski med najmanje 45 %. Iz slike 4, može se vidjeti da srednja vrijednost masenih udjela reducirajućih šećera u uzorcima bagremovog meda zadovoljava zahtjev Pravilnika, jer je veća od 60%, te srednja vrijednost masenih udjela reducirajućih šećera šumskog meda također odgovara zahtjevu Pravilnika, jer je veća od 45%. Pojedini uzorci bagremovog meda (tablica 1) također odgovaraju zahtjevu Pravilnika, osim uzorka 116 koji ima udio reducirajućih šećera manji od 60%. Svi uzorci šumskog meda (tablica 2) imaju udio reducirajućih šećera veći od 45% i time su u skladu sa zahtjevom Pravilnika.

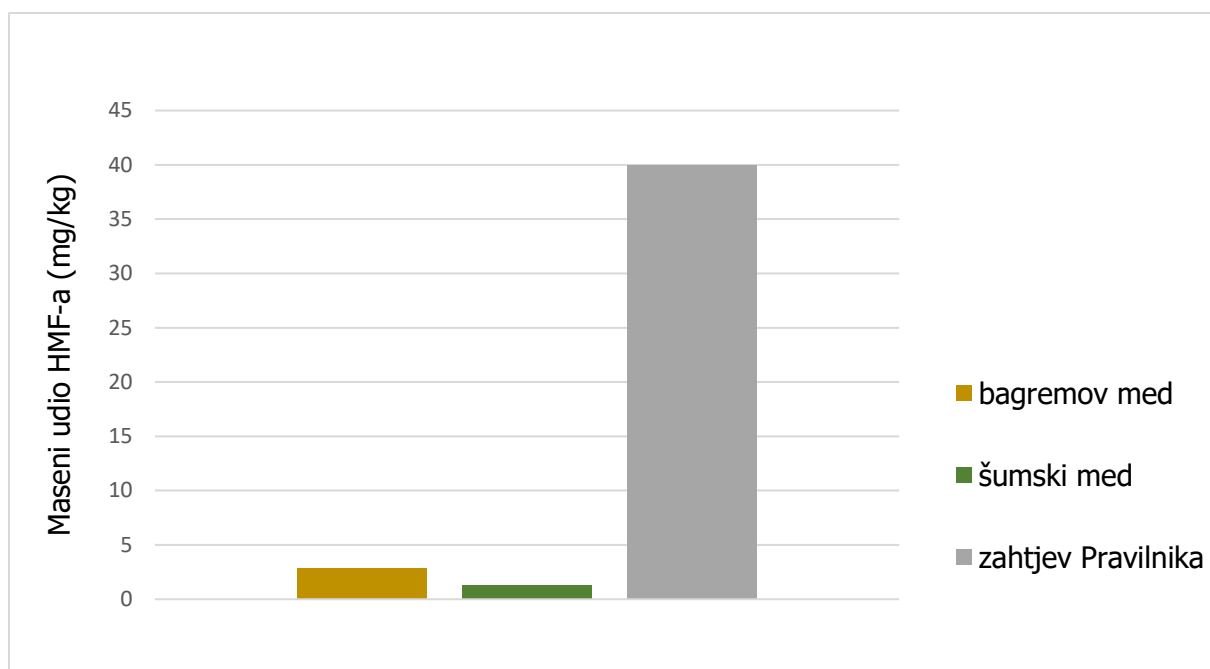
Može se uočiti da je prosječna vrijednost masenih udjela reducirajućih šećera nešto veća kod bagremovog nego kod šumskog meda što je i za očekivati.



Slika 5. Usporedba zahtjeva Pravilnika i prosječnih vrijednosti masenih udjela sahara bagremovog i šumskog meda

U tablici 1 može se vidjeti da se maseni udio sahara u bagremovom medu kreće od 0,88% do 2,80%. Tablica 2 prikazuje raspon masenog udjela sahara u šumskom medu od 0,74% do 1,61%. Prosječne vrijednosti masenih udjela sahara bagremovog i šumskog meda odgovaraju zahtjevima Pravilnika, jer su manje od graničnih 10% za bagremov med, odnosno 5% za medljikovac (slika 5). Svaki pojedini ispitani uzorak također odgovara zahtjevima Pravilnika.

Prosječna vrijednost masenog udjela sahara je veća kod bagremovog meda nego kod šumskog.



Slika 6. Usporedba zahtjeva Pravilnika i prosječnih vrijednosti masenih udjela HMF-a bagremovog i šumskog meda

Maseni udio HMF-a kretao se od vrijednosti 0,00 (uzorak broj 65, tablica 2) do 13,63 (uzorak broj 88, tablica 1). Prema Pravilniku o medu maseni udio HMF-a mora biti manji od 40 mg/kg, stoga je vidljivo da su svi uzorci zadovoljili zahtjev Pravilnika.

Srednja vrijednost udjela HMF-a je kod šumskog meda manja, nego kod bagremovog meda.

4.ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je odrediti kvalitetu različitih uzoraka meda s područja Republike Hrvatske i Republike Slovenije, na temelju provedenih ispitivanja fizikalno-kemijskih parametara. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti:

1. Većina ispitanih uzoraka zadovoljava zahtjeve Pravilnika za sve ispitane parametre, a samo nekolicina uzoraka odstupa od vrijednosti propisanih Pravilnikom.
2. Pri ispitivanju električne provodnosti, rezultati tri uzorka šumskog meda ne odgovaraju propisanoj vrijednosti u Pravilniku, koja mora biti veća od 0,8 mS/cm.
3. Jedan uzorak bagremovog meda nije u skladu sa zahtjevom Pravilnika o masenom udjelu reducirajućih šećera, jer ima vrijednost ispod 60%, što je minimalni udio reducirajućih šećera za cvjetni med.

5.LITERATURA

Anupama, D., Bhat, K.K., Sapna, V.K. (2003) Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. *Food Research International* **36**: 183-191.

Assil, H., Sterling, R., Sporns, P. (1991) Crystal control in processed liquid honey. *Journal of Food Science* **56**: 1034-1041.

Azeredo, L.D.C., Azeredo, M.A.A., De Souza, S.R., Dutra, V.M.L. (1999) Protein contents and physicochemical properties in honey samples of *Apis mellifera* of different floral origins. *Food Chemistry* **80**, 249-254.

Barhate, R. S., Subramanian, R., Nandini, K. E., Hebbar, H. U. (2003) Processing of honey using polymeric microfiltration and ultrafiltration membranes. *Journal of Food Engineering* **60**: 49-54.

Bhandari, B., D'Arcy, B., Chow, S. (1999) Rheology of selected Australian honeys. *Journal of Food Engineering* **41**, 65-68.

Belčić, J., Katalinić, J., Loc, D., Lončarević, S., Peradin, L., Šimunić, F., Tomašec, I. (1979) *Pčelarstvo*, 4. izd., Nakladni zavod Znanje, Zagreb.

Bogdanov, S., Lüllmann, C., Martin, P. (1999) Honey quality, methods of analysis and international regulatory standards: Review of the work of the International Commission. *Mitteilungen Aus Dem Gebiete Der Lebensmittel-untersuchung Und Hygiene* **90**: 108-125.

Corbet, S.A., (2003) Nectar sugar content: Estimating standing crop and secretion rate in the field. *Apidologie* **34**: 1-10.

Crane, E., (1984) Bee, honey and pollen as indicators of metals in the environment. *Bee World* **65**: 47-49.

Fernandez-Torres, R., Perez-Bernal, J.L., Bello-Lopez, M.A., Callejon-Mochon, M., Jamenez-Sanchez, J., Guiraud-Perez, A. (2005) Mineral content and botanical origin of Spanish honeys. *Talanta* **65**: 686-691.

Finke, M.D. (2005) Nutrient composition of bee brood and its potential as human food. *Ecology of Food & Nutrition* **44**: 257-270.

Grandi, A., Rossi, J., Bertuccioli, M. (1980) Determination of chemical, physicochemical and microbiological parameters during storage of honey. *Technologie Alimentari* **3**: 19-26.

Hermosin, I., Chicon, R.M., Cabezudo, M.D. (2003) Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chemistry* **83**: 263-268.

International Honey Commission (2009) Harmonised methods of the International Honey Commission, <<http://www.ihc-platform.net/>>. Pristupljeno svibanj, 2018.

Küçük, M., Kolayh, S., Karaoğlu, S., Ulusoy, E., Baltacı, C., Candon, F. (2005) Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. *Food Chemistry* **100**, 526-534.

Louveaux, J., Maurizio, A., Vorwohl, G. (1978) Methods of melissopalynology. *Bee World* **59**: 139-157.

Meda, A., Lamien, C.E., Millogo, J., Romito, M., Nacoulma, O.G. (2005) Physicochemical analyses of Burkina Fasan honey. *Acta Veterinaria Brno* **74**: 147-152.

Mihečić, S., Ovsec, D., Benedičić, V., Senegačnik, E., Adamič, A.O., Vukmirović, V., Koch, V., Kromar, J., Senegačnik, J., Bahar, O., Levstek, P. (1984) *Med- izvor zdravlja i ljepote*, 1 izd. (prevela Nada Pantić- Starič) Centralni zavod za napredak gospodinjstva i Jugoslavenska medicinska naklada, Ljubljana.

Munro, J.A. (1943) The viscosity and thixotropy of honey. *Journal of Economic Entomology* **36**: 769-777.

Nedialkov, S., Bižev, B., Mitev, B., Simitčijev, T., Venov, B. (1986) Praktično pčelarstvo (preveli Stamenović, B., Ivanova. K., Račeva, S.) Nolit, Beograd.

Piana, M.L., Persano Oddo, L., Bentabol, A., Bruneau, E., Bogdanov, S., Guyot Declerck, C. (2004) Sensory analysis applied to honey: state of art. *Apidologie* **35**, S26-S37.

Pine, S.H. (1994) *Organska kemija*, 3. izd. (preveli Bregovec, I., Rapić, V.), Školska knjiga, Zagreb, str. 763.

Piotraszewska-Pajak, A.(2001) Sugar composition of nectar honey. *Zywnosc* **8**: 89-100.

Pravilnik o medu (2015) *Narodne novine* **53** (NN 53/15).

Pravilnik o izmjenama pravilnika o medu (2017) *Narodne novine* **47** (NN 47/2017).

Ramirez Cervantes, M.A., Gonzales Novelo, S.A., Sauri Duch, E. (2000) Effect of temporary thermic treatment of honey on variation of the quality of the same during storage. *Apiacta* **35**: 162-170.

Sajko, K., Odak, M., Bubalo, D., Dražić, M., Kezić, N. (1996) Razvrstavanje meda prema biljnom podrijetlu uz pomoć peludne analize i električne provodljivosti. *Hrvatska pčela* **10**: 193-196.

Singhal, R.S., Kulkarni, P.R., Rege, D.V. (1997) Handbook of indices of food quality. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 358-379.

Spano, N., Casula, L., Panzanelli, A., Pilo, M.I., Piu, P.C., Scanu, R., Tappararo, A., Sanna, G. (2005) An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey. The case of strawberry tree honey. *Talanta* **68**: 1390-1395.

Šimić, F. (1980) Naše medonosno bilje, Znanje, Zagreb

Škenderov, S., Ivanov, C. (1986) Pčelinji proizvodi i njihovo korišćenje (preveli Stamenović, B., Ivanova, K., Petrov, J.) Nolit, Beograd.

Tosi, E.A., Ré, E., Lucero, H., Bulacio, L. (2004) Effect of honey high-temperature short-time heating on parameters related to quality, crystallisation phenomena and fungal inhibition. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* **37**: 669-678.

Vahčić, N. (2013) Ljekovitost meda. U: 100 i pokoja više crtica znanosti o prehrani, 1.izd., Zvonimir Šatalić, ur., Hrvatsko društvo prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista, str. 60-63.

Vahčić, N., Matković, D.(2009) Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda <<http://www.pcelinjak.hr>>. Pristupljeno ožujak, 2018.

White, J.W. (1978) Honey composition and properties. *Honey Advances in Food Research* **24**: 287-374.

Yanniotis, S., Skaltsi, S., Karaburnioti S. (2006) Effects of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. *Journal of Food Engineering* **72**: 372-377.